

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-100005

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 F 32/08

識別記号  
MNV

庁内整理番号  
8620-4 J

⑭ 公開 平成3年(1991)4月25日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 縮合環化合物重合体の製造方法

⑯ 特 願 平1-237265

⑰ 出 願 平1(1989)9月14日

⑱ 発 明 者 渡 辺 正 美 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280 出光興産株式会社内  
⑱ 発 明 者 町 田 修 司 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280 出光興産株式会社内  
⑱ 発 明 者 朝 日 敏 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280 出光興産株式会社内  
⑲ 出 願 人 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号  
⑳ 代 理 人 弁理士 阿 形 明 外2名

明 細 書

ものである。

従来の技術

1. 発明の名称 縮合環化合物重合体の製造方法

近年、工業技術の急速な発展に伴い、新素材に対する要求が高まってきており、高分子化合物の分野においても、機能性ポリマーの開発研究が積極的になされている。

2. 特許請求の範囲

1 インデン環又はそれを一部とする縮合炭素環をもつ化合物を重合させるに当り、遷移金属化合物触媒の存在下で反応させることを特徴とする縮合環化合物重合体の製造方法。

ところで、インデン環又はそれを一部とする縮合炭素環をもつ化合物の重合体は耐放射線性を有することが知られており、耐放射線が要求される分野における樹脂材料として注目されている。

2 遷移金属化合物が、タングステン、モリブデン、タンタル又はニオブの化合物である請求項1記載の製造方法。

従来、縮合環化合物の重合方法としては、例えばラジカル重合法〔「ケミカル・アブストラクト」第55巻、第12911ページ(1961年)〕、カチオン重合法〔「ヨーロッパ・ポリマー・ジャーナル」第23巻、第243ページ(1987年)〕、アニオン重合法〔「ポリマー・コミュニケーション」、第25巻、第108ページ(1984年)〕などが知られている。しかしながら、これらの方法においては、得られる縮合環化合物重合体が可視部に吸収を有し、黄色に着色しやすく、特に透明性が要求される分

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は縮合環化合物重合体の新規な製造方法に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、インデン化合物、アセナフチレン化合物、アセアントリレン化合物などのインデン環又はそれを一部とする縮合炭素環をもつ化合物から、耐放射線樹脂などとして有用な透明性を有する縮合環化合物重合体を効率よく製造する方法に関する

野で利用するには不適當であるという欠点がある。

発明が解決しようとする課題

本発明は、縮合環特にインデン環やそれを一部とする縮合炭素環をもつ化合物を効率よく重合して、透明な縮合環化合物重合体を製造する方法を提供することを目的としてなされたものである。

課題を解決するための手段

本発明者らは、縮合環化合物の重合方法について、鋭意研究を重ねた結果、遷移金属化合物触媒を用いる配位アニオン重合法を適用することにより、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、インデン環又はそれを一部とする縮合炭素環をもつ化合物を重合させるに当り、遷移金属化合物触媒の存在下で反応させることを特徴とする縮合環化合物重合体の製造方法を提供するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明方法において、原料単量体として用いる縮合環化合物は、例えばインデン化合物、アセナ

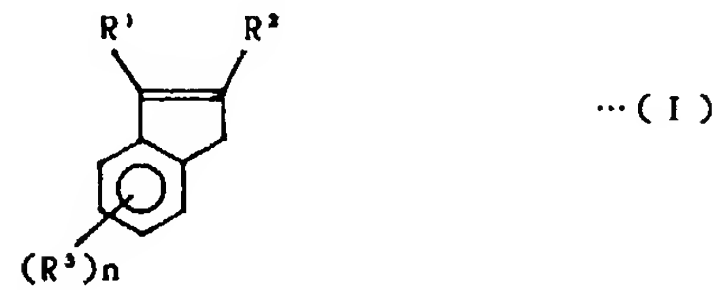
チル基などの炭素数1~20のアルキル基、フェニル基、ナフチル基などの炭素数6~30のアリール基、クロロメチル基などのハロゲン置換アルキル基、メトキシ基、エトキシ基などの酸素原子を含む置換基、トリメチルシリル基などのケイ素を含む置換基、トリブチルスタンニル基などのスズ原子を含む置換基、スルホン基、フェニルチオ基などの硫黄原子を含む置換基などが挙げられる。

したがって、一般式(I)で表わされるインデン化合物の具体例としては、インデン、4-メチルインデン、5-メチルインデン、6-メチルインデン、7-メチルインデン、4-クロロインデン、4-ブロモインデン、5-クロロインデン、5-ブロモインデン、4-トリメチルシリルインデンなどが挙げられる。

また、アセナフチレン化合物は、一般式

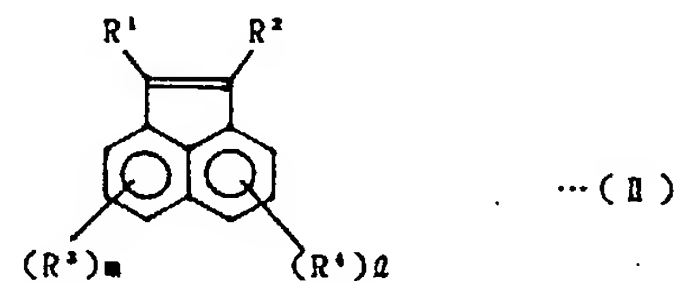
フチレン化合物及びアセアントリレン化合物などを挙げることができる。

このインデン化合物としては、一般式



(式中のR¹、R²及びR³は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子又は炭素、酸素、窒素、硫黄、ケイ素及びスズの中から選ばれた少なくとも1種の原子を含む置換基であって、それらは同一であってもよいし、異なってもよく、nは1~4の整数で、nが2以上の場合、R³は同じものであってもよいし、異なるものであってもよい)で表わされる化合物を挙げるができる。

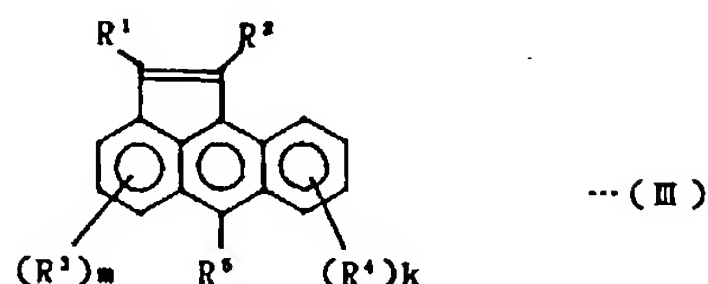
前記一般式(I)中の炭素、酸素、窒素、硫黄、ケイ素及びスズの中から選ばれた少なくとも1種の原子を含む置換基の例としては、メチル基、エ



(式中のR¹ないしR²は、前記R¹ないしR²と同じ意味をもち、それらは同一であってもよいし、たがいに異なってもよく、m及びnは、それぞれ1~3の整数であり、mが2又は3の場合、R³は同じものであってもよいし、異なるものであってもよく、nが2又は3の場合、R⁴は同じものであってもよいし、異なるものであってもよい)で表わされる化合物であり、このようなアセナフチレン化合物の具体例としては、アセナフチレン、3-メチルアセナフチレン、4-メチルアセナフチレン、5-メチルアセナフチレン、3-クロロアセナフチレン、4-クロロアセナフチレン、5-クロロアセナフチレン、3-ブロモアセナフチレン、4-ブロモアセナフチレン、5-ブロモアセナフチレン

ン、3,5-ジブromoアセナフチレン、1,2-ジクロアセナフチレンなどが挙げられる。

さらに、アセアントリレン化合物としては、一般式



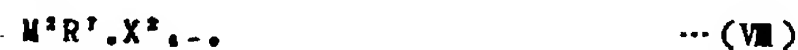
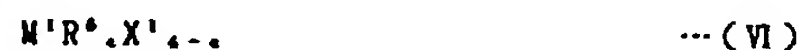
(式中のR¹ないしR⁵は、前記R¹ないしR²と同じ意味をもち、それらは同一であってもよいし、たがいに異なってもよく、mは前記と同じ意味をもち、kは1~4の整数であり、mが2又は3の場合、R³は同じものであってもよいし、異なるものであってもよく、kが2以上の場合、R⁴は同じものであってもよいし、異なるものであってもよい)

で表わされる化合物であり、このようなアセアントリレン化合物の具体例としては、3-メチルア

セアントリレン、4-メチルアセアントリレン、5-メチルアセアントリレン、6-メチルアセアントリレン、7-メチルアセアントリレン、8-メチルアセアントリレン、9-メチルアセアントリレン、3-クロロアセアントリレン、4-クロロアセアントリレン、5-クロロアセアントリレン、6-クロロアセアントリレン、7-クロロアセアントリレン、8-クロロアセアントリレン、9-クロロアセアントリレンなどが挙げられる。

一方、本発明方法において、触媒として用いられる遷移金属化合物としては、例えば

一般式



及び



(式中のM¹はタングステン又はモリブデン、M²

はタンタル又はニオブ、R⁵及びR⁷は、それぞれ水素、炭素、酸素、窒素、硫黄、ケイ素及びスズの中から選ばれた少なくとも1種の原子を含む置換基、X¹及びX²は、それぞれハロゲン原子、aは0又は1~6の整数、b及びdはそれぞれ0又は1~5の整数、cおよびeは、それぞれ0又は1~4の整数、fは0又は1~3の整数である)

で表わされる化合物などを挙げることができる。

このような遷移金属化合物の具体例としては、タンタルロセンジクロリド、五塩化タンタルなどのタンタル化合物、五塩化モリブデン、モリブデンアセチルアセトナート、モリブドセンジクロリドなどのモリブデン化合物、六塩化タングステン、四塩化タングステン、シクロペンタジエニルタングステンペンタクロリド、1,2,3,4,5-ペンタメチルシクロペンタジエニルタングステンペンタクロリド、タングステノセンジクロリド、1,2,3,4,5-ペンタメチルシクロペンタジエニルタングステントリクロリドなどのタングステン化合物、五塩化ニオブ、ニオブセンジクロリドなどのニオブ化合物

物などが挙げられるが、これらの中でモリブデン化合物及びタングステン化合物が好適である。

これらの遷移金属化合物は1種もちいてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよいが、一般式



及び



(式中のM³はスズ、ケイ素又はゲルマニウム、M⁴はホウ素又はアルミニウム、R⁵及びR⁷は、それぞれ炭素数1~30のアルキル基又はアリール基、X³及びX⁴は、それぞれハロゲン原子、酸素原子又は硫黄原子を含む1価の置換基、gは1~4の整数、hは1~3の整数である)

で表わされる有機金属化合物と併用することが好ましい。

前記有機金属化合物の具体例としては、テトラフェニルスズ、テトラ-n-ブチルスズ、テトラメチルスズ、ジフェニルジメチルスズ、トリブチルスタニルクロリド、ジブチルスタニルジクロリ

ドなどのスズ化合物、テトラフェニルゲルマニウム、テトラメチルゲルマニウムなどのゲルマニウム化合物、テトラメチルシラン、トリメチルシリクロリド、ジメチルシリルジクロリドなどのケイ素化合物、トリエチルボラン、トリフェニルボランなどのホウ素化合物、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムメトキシド、トリエチルアルミニウムセスキクロリドなどのアルミニウム化合物などが挙げられるが、これらの中でスズ化合物、ケイ素化合物及びホウ素化合物が好適である。これらの化合物は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよく、その使用量は、通常前記遷移金属化合物1モルに対し10モル以下、好ましくは2モル以下の範囲で選ばれる。

本発明における重合方法については特に制限はなく、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法など

このようにして得られた重合体は、重量平均分子量が通常5000以上の透明なものである。

#### 発明の効果

本発明によると、遷移金属化合物触媒の存在下に、インデン化合物、アセナフチレン化合物、アセアントリレン化合物などのインデン環又はそれの一部とする縮合炭素環を有する縮合環化合物を重合させることにより、従来のラジカル重合法、ラジカル重合法、カチオン重合法、アニオン重合法と異なり、着色のない透明な重合体を極めて効率よく製造することができる。

本発明方法で得られた縮合環化合物重合体は、特に耐放射線性が要求される樹脂材料として有用である。

#### 実施例

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、得られた重合体のポリスチレン換算における重量平均分子量及び数平均分子量はゲルパー

任意の方法を用いることができる。溶液重合法において用いられる溶媒や塊状重合法において所望に応じて用いられる溶媒としては、例えばヘキサン、ヘプタン、ペンタンなどの脂肪族炭化水素、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素などが挙げられるが、これらの中で芳香族炭化水素が好ましく、特にトルエン及びキシレンが好適である。これらの溶媒は、1種用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

重合反応における遷移金属化合物触媒は、通常単量体1モルに対し、0.001~1モル%、好ましくは0.01~1モル%の割合で選ばれる。反応温度は通常0~120℃、好ましくは10~70℃の範囲で選ばれ、反応時間は触媒の種類や量、反応温度などにより左右され、一概に定めることができないが、通常5分ないし24時間、好ましくは1~15時間程度である。また、単量体や触媒などの仕込順序については特に制限はなく、任意の仕込順序でよい。

ミエーションクロマトグラフィー(GPC)により、次に示す測定条件で求めた。

#### GPC測定条件

装置：ウォーターズ ALS/GPC 150C  
 カラム：TSK HN+GMH6×2  
 温度：135℃  
 溶媒：1,2,4-トリクロロベンゼン(TCB)  
 流量：1.0ml/min  
 注入量：400μl

#### 実施例1

乾燥した容器に、トルエン50ml、触媒としての六塩化ダングステン $1 \times 10^{-3}$ モル(0.314モル/l-トルエン溶液)、助触媒としてのテトラフェニルスズ $1 \times 10^{-3}$ モル(0.275モル/l-トルエン溶液)を加え、常圧常温下に30分間かきまぜたのち、アセナフチレン0.05モル(7.61g)を加え、6時間反応させた。

次いで、反応生成物を塩酸-メタノール溶液に投入して反応を停止させたのち、析出物をろ過し、さらにメタノールで3回洗浄後、減圧下で乾燥す

ることにより、重合体7.53g(収率99%)を得た。

この重合体は、重量平均分子量( $M_w$ )が11,000、数平均分子量( $M_n$ )が4,500、 $M_w/M_n$ 比が2.5であり、またそのフィルムは透明であった。

前記重合体の赤外吸収スペクトルを第1図(a)に、紫外可視吸収スペクトルを第2図に示す。なお、比較のために、開始剤として $\alpha, \alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリルを用いてラジカル重合して得られた重合体の赤外吸収スペクトルを第1図(b)に、開始剤としてn-ブチルリチウムを用いて、アニオン重合して得られた重合体の赤外吸収スペクトルを第1図(c)に示す(以上、いずれも「ポリマー・コミュニケーション」第25巻、第108ページ(1984年)から引用)。

第1図から分かるように、ラジカル重合及びアニオン重合により得られた重合体の赤外吸収スペクトル(それぞれ、第1図(b)及び(c))には、いずれも $1520\sim 1300\text{cm}^{-1}$ 及び $900\sim 600\text{cm}^{-1}$ の波数域に吸収がみられ、一方、実施例1で得られた重合体の赤外吸収スペクトルには $755\text{cm}^{-1}$ 近傍の波

この重合体は、 $M_w$ が24,000、 $M_n$ が7,200、 $M_w/M_n$ 比が3.3であり、紫外可視吸収スペクトルで可視部に吸収がなく、またそのフィルムは透明であった。

#### 実施例4

実施例1において、助触媒のテトラフェニルシズを用いなかったこと以外は、実施例1と同様にして重合体4.2g(収率55%)を得た。

この重合体は、 $M_w$ が9,800、 $M_n$ が4,900、 $M_w/M_n$ 比が2.0であり、紫外可視吸収スペクトルで可視部に吸収がなく、また、フィルムにした場合に透明であった。

#### 実施例5

実施例1において、触媒として五塩化タンタルを用いた以外は、実施例1と同様にして重合体1.29g(収率17%)を得た。

この重合体は、 $M_w$ が14,000、 $M_n$ が3,400、 $M_w/M_n$ 比が4.1であり、紫外可視スペクトルで可視部の吸収がなく、またフィルムは透明であった。

数域に前記重合体にはみられない新しい吸収ピークがみられる。この新しいピークは、ナフタレン環のC-H面外変角に基づくピークに帰属するもので、本発明方法で得られる重合体は、従来方法で得られる重合体と構造が異なることを示唆している。

また、第2図から、実施例1で得られた重合体は可視光領域に吸収のないことが分かる。

#### 実施例2

実施例1におけるアセナフチレンの代りに、インデン0.05モル(5.81g)を用いた以外は、実施例1と同様にして重合体5.69g(収率98%)を得た。

この重合体は、 $M_w$ が14,000、 $M_n$ が5,700、 $M_w/M_n$ 比が2.5であり、紫外可視吸収スペクトルで可視部に吸収がなく、また、フィルムにした場合に透明であった。

#### 実施例3

実施例1において、触媒として五塩化モリブデンを用いた以外は、実施例1と同様にして重合体7.20g(収率95%)を得た。

#### 実施例6

実施例1において、触媒として五塩化ニオブを用いたこと以外は、実施例1と同様にして重合体1.10g(収率14%)を得た。

この重合体は、 $M_w$ が13,000、 $M_n$ が3,700、 $M_w/M_n$ 比が3.5であり、紫外可視吸収スペクトルで可視部に吸収がなく、また、フィルムは透明であった。

#### 比較例1<ラジカル重合の例>

アルゴン気流下、反応容器にトルエン50ml、アセナフチレン10g及び $\alpha, \alpha'$ -アゾビス-イソブチロニトリル(AIBN)を加え、70℃、1時間かきまぜた。反応生成物を塩酸-メタノール混合液に注ぎ、再沈殿させた後、メタノールで3回洗浄し、次いで減圧下、乾燥させることにより重合体を得た。この重合体のフィルムは黄色に着色していた。

#### 比較例2<カチオン重合の例>

アルゴン気流下、反応容器にトルエン50ml、アセナフチレン10g及び、トリフッ化ホウ素-ジエチルエーテル錯体を加え、室温下1時間かき

まぜた後、反応生成物を塩酸-メタノール混合液に注ぎ、再沈殿させた。メタノールで3回洗浄し、次いで減圧下、乾燥させることにより重合体を得た。この重合体のフィルムは黄色に着色していた。

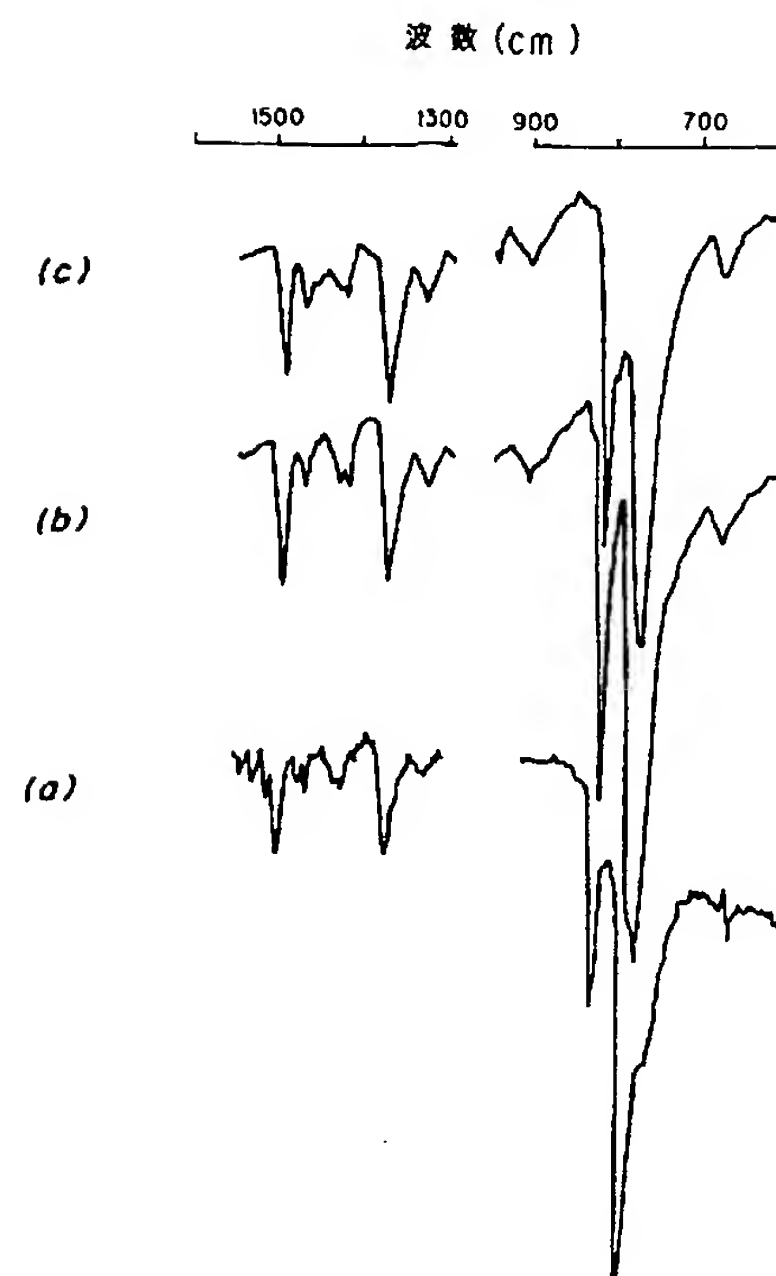
比較例3<アニオン重合の例>

アルゴン気流下、反応容器にテトラヒドロフラン50ml、アセナフチレン10g及びn-ブチルリチウム(1.5モル/リットル-ヘキサン溶液)0.04モルを加え、50℃、24時間かきまぜた。反応生成物を塩酸-メタノール混合液に注ぎ、再沈殿させた後、メタノールで3回洗浄し、次いで減圧下、乾燥させることにより重合体を得た。この重合体のフィルムは黄色に着色していた。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明方法で得られた縮合環化合物重合体と同一単量体を用いて他の方法で得られた縮合環化合物重合体の構造の差を示す赤外吸収スペクトル図、第2図は本発明方法で得られた縮合環化合物重合体の1例の紫外可視吸収スペクトル図である。

第1図



第2図

